

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開平7-140725**

(43)公開日 平成7年(1995)6月2日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 03 G 9/113

// G 03 G 9/097

G 03 G 9/ 10 3 6 2  
// G 03 G 9/ 08 3 5 1

審査請求 未請求 請求項の数1 FD (全7頁)

(21)出願番号

特願平5-177577

(22)出願日

平成5年(1993)6月25日

(71)出願人 000005315

保土谷化学工業株式会社

神奈川県川崎市幸区堀川町66番地2

(72)発明者 松浦裕司

茨城県つくば市御幸ヶ丘45番地 保土谷化  
学工業株式会社筑波研究所内

(72)発明者 棚代 修

茨城県つくば市御幸ヶ丘45番地 保土谷化  
学工業株式会社筑波研究所内

(72)発明者 安西 光利

茨城県つくば市御幸ヶ丘45番地 保土谷化  
学工業株式会社筑波研究所内

最終頁に続く

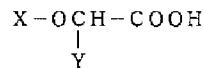
(54)【発明の名称】 負帯電性トナー用摩擦帶電付与部材

(57)【要約】 (修正有)

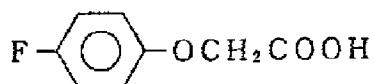
【目的】 キャリアや搬送部材、その他の摩擦帶電付与部材に塗工可能で、且つ機械的に充分な強度を持ち、摩擦帶電付与性を持たせ、長期間連続使用しても性能の劣化がなく、トナーに優れた負帯電性を付与することができる負帯電性トナー用摩擦帶電付与部材を提供する。

【構成】 下記の一般式の化合物を溶剤に溶解あるいは分散ないしは樹脂と共に溶解あるいは分散した塗工液を摩擦帶電付与部材の母材に塗布することにより又は、特定の化合物を溶解あるいは分散した樹脂により負帯電性トナー用摩擦帶電付与部材を得る。

一般式



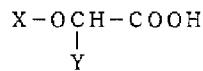
例えば



## 【特許請求の範囲】

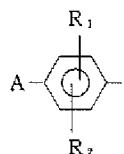
## 【請求項1】 下記一般式

【化1】



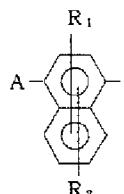
〔式中Xは、下記一般式〕

【化2】



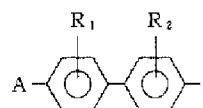
(式中Aは電子吸引性基を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、又は、ヒドロキシル基を表す。又、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>で環を形成しても良い。)あるいは、下記一般式

【化3】



(式中A及びR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は前記と同じ意味を表す。)あるいは、下記一般式

【化4】



(式中A及びR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は前記と同じ意味を表す。)を表し、Yは、水素原子、アルキル基、アリール基を表す。)で表される化合物の群より選ばれる1種又は、2種以上の化合物を少なくとも表面に含有する事を特徴とする負帯電性トナー用摩擦帶電付与部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真、静電記録などにおいて静電潜像を現像するために用いられる乾式トナーに摩擦により帯電を付与するためのキャリアや現像スリーブ、ドクターブレード等の搬送部材やその他の摩擦帶電付与部材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】電子写真方式による画像形成プロセスでは、セレン、セレン合金、硫化カドミウム、アモルファスシリコン等の無機感光体や、電荷発生剤と電荷輸送剤を用いた有機感光体に静電潜像を形成し、これをトナーにより現像、紙やプラスチックフィルムに転写、定着して可視画像を得る。

【0003】感光体には、その構成により正帯電性と負帯電性が有り、露光により印字部を静電潜像として残す場合は逆符号帶電性トナーにより現像し、一方、印字部を除電して反転現像を行なう場合は同符号帶電性トナーにより現像する。つまり、正帯電性感光体を用いて逆符号帶電性トナーで現像する場合、及び負帯電性感光体を用いて反転現像する場合には負帯電性トナーが使用される。

【0004】トナーはバインダー樹脂と着色剤及びその他添加剤により構成されるが、望ましい摩擦帶電特性

（帯電速度、帯電レベル、帯電安定性等）や経時安定性、環境安定性を付与するため、一般に電荷制御剤が使用されている。負帯電性トナー用に使用される電荷制御剤としては、アゾクロム錯塩染料に代表される金属錯塩染料、ヒドロキシ安息香酸誘導体や芳香族ジカルボン酸、アントラニル酸誘導体の金属錯塩化合物や金属塩化合物、有機ホウ素化合物及びビフェノール化合物あるいはオリゴマー型である。

【0005】しかしながら、乾式トナーには二成分系や

一成分系更に磁性あるいは非磁性と現像方式により各種のトナーが有り、これらのトナーに満足のいく帯電特性を付与できる性能を有した電荷制御剤は少なく、実用に供されているものはごく一部のみである。又、実用に耐える性能を有すと考えられる電荷制御剤においても、その性能を充分発揮さすにはトナー粒子の表面にその電荷制御剤がある程度出ている事が好ましく、そのため、トナー同志の衝突、キャリアとの摩擦、その他部材との摩擦等によりトナー表面から電荷制御剤が脱落し、キャリアの汚染やその他部材の汚染が生じる。

【0006】その結果、帯電性が低下し、複写枚数の増加に従い、劣化が進み、画像濃度の低下、再現性の低下、カブリ等の問題が生じて来る。そこで、トナーへの帯電付与を電荷制御剤やその他の添加剤で行なうのではなく、キャリアや現像スリーブ、ドクターブレード等の搬送部材やその他の摩擦帶電付与部材により行なう事が提案されている。この方法によれば、トナーに電荷制御剤やその他の添加剤を含有させる必要がないので、前記したキャリアやその他部材の汚染がなく、そのため帯電性が低下し画像品質が低下していくことがない。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、キャリアや現像用スリーブ、ドクターブレード等の搬送部材やその他の摩擦帶電付与部材に塗工可能で、且つ機械的に充分な強度を持ち、これら搬送部材や摩擦帶電付与部材に摩擦帶電付与性を持たせ、長期間連続使用しても性能の劣化がなく、トナーに優れた負帯電性を付与することができる負帯電性トナー用摩擦帶電付与部材を提供するものである。

## 【0008】

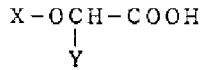
【課題を解決するための手段】本発明者らは、銳意検討

の結果、キャリアや現像用スリーブ、ドクターブレード等の搬送部材やその他の摩擦帶電付与部材に塗工可能で、且つ機械的に充分な強度を持ち、これら搬送部材や摩擦帶電付与部材に摩擦帶電付与性を持たせ、長期間連続使用しても性能の劣化がなく、トナーに優れた負帶電性を付与することができる負帶電性トナー用摩擦帶電付与部材を発明するに至った。

【0009】すなわち、本発明は下記一般式 (1)

【0010】

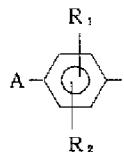
【化5】



… (1)

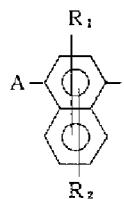
【0011】〔式中Xは、下記一般式 (2)

【化6】



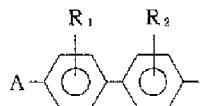
… (2) (式中Aは電子吸引性基を表し、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、シクロアルキル基、アルコキシ基、アリール基、アラルキル基、又は、ヒドロキシル基を表す。又、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>で環を形成しても良い。) あるいは、下記一般式 (3)

【化7】



… (3) (式中A及びR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は前記と同じ意味を表す。) あるいは、下記一般式 (4)

【化8】



… (4) (式中A及びR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>は前記と同じ意味を表す。) を表し、Yは、水素原子、アルキル基、アリール基を表す。〕で表される化合物群より選ばれる1種又は2種以上の化合物を少なくとも表面に含有する事を特徴とする負帶電性トナー用摩擦帶電付与部材に関するものである。

【0012】電荷制御剤として使用できる本発明にかかる化合物の電子吸引性基としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子、トリフルオロメチル基のようないハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール

基、シアノ基、ホルミル基、カルボキシル基、カルバモイル基、N-置換カルバモイル基、アルコキシカルボニル基、アシロキシ基、アシル基、アリールカルボニル基、ニトロ基、スルホン酸基、アルキルスルホニル基、置換スルホニル基、スルファモイル基、N-置換スルファモイル基、置換スルフィニル基等である。

【0013】本発明の摩擦帶電付与部材において、少なくとも表面に含有される前記一般式 (1) で表わされる化合物は公知の合成法により製造される。

10 【0014】該化合物は単独で用いても良いし、2種以上を併用しても良い。又、他の電荷制御剤やその他の添加剤と併用することもできる。これらの化合物は、そのまま溶剤に溶解あるいは分散して用いても良く、または樹脂中に分散して用いても良い。この場合、樹脂としては、例えばシリコーン樹脂、フッ素樹脂、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリエステル、ポリウレタン、ポリアミド、エポキシ樹脂、塩素化パラフィン、フェノール樹脂、ポリカーボネート等及びこれらの共重合体等で20 あり、単独あるいは2種以上混合して使用される。

【0015】前記一般式 (1) で表わされる化合物を溶解あるいは分散させて得た塗工液は、ディッピング、スプレー、ハケ塗り等により摩擦帶電付与部材の母材に塗布することができ、乾燥して本発明の負帶電性トナー用摩擦帶電付与部材が得られる。又、前記一般式 (1) で表わされる化合物を分散させた樹脂を用いて成形しドクターブレード等の本発明の負帶電性トナー用摩擦帶電付与部材が得られる。

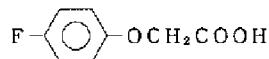
【0016】キャリアの母材としては、鉄、アルミニウム等の金属、合金又は金属酸化物を含む金属化合物の粒子、ガラス、セラミック粒子等が用いられ、公知の全てのキャリアが使用可能である。スリーブやドクターブレードの母材としては金属、合金、プラスチック又はゴム等の非金属物質が用いられ、従来用いられている全てのスリーブやドクターブレードが使用可能である。本発明の帶電付与部材と組み合わせて使用される負帶電性トナーは従来の電子写真用トナーとして用いられているものが使用できる。即ち、バインダー樹脂中にカーボンブラックや染、顔料の着色剤を含有させた微粉末であり、磁性粉は含有していても良く、更に性能を改善

40 するための添加剤や外添処理剤等を使用していても良い。又、負帶電性の電荷制御剤を含有していても良い。

【0017】本発明に係る前記一般式 (1) で表わされる化合物としては、例えば以下に示すようなものが挙げられる。

【0018】化合物N○ (1)

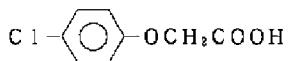
【化9】



50 【0019】化合物N○ (2)

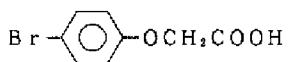
5

【化10】



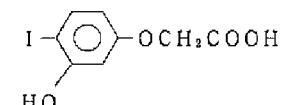
【0020】化合物No. (3)

【化11】



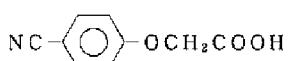
【0021】化合物No. (4)

【化12】



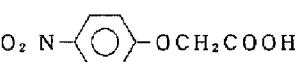
【0022】化合物No. (5)

【化13】



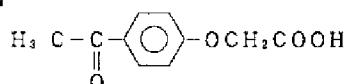
【0023】化合物No. (6)

【化14】



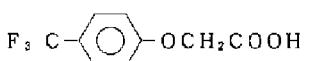
【0024】化合物No. (7)

【化15】



【0025】化合物No. (8)

【化16】



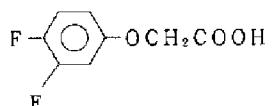
【0026】化合物No. (9)

【化17】



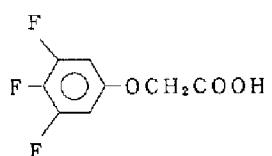
【0027】化合物No. (10)

【化18】



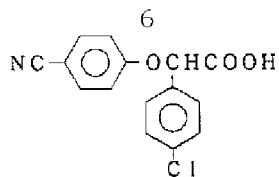
【0028】化合物No. (11)

【化19】



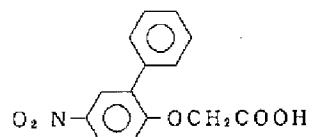
【0029】化合物No. (12)

【化20】



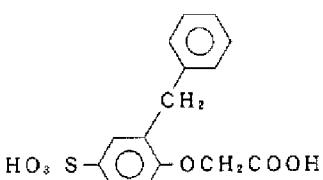
【0030】化合物No. (13)

【化21】



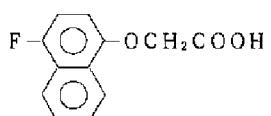
【0031】化合物No. (14)

【化22】



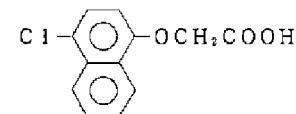
【0032】化合物No. (15)

【化23】



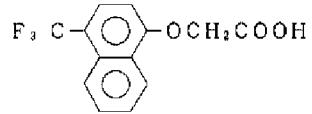
【0033】化合物No. (16)

【化24】



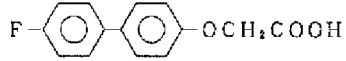
【0034】化合物No. (17)

【化25】



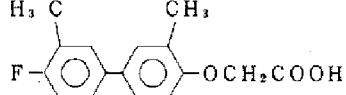
【0035】化合物No. (18)

【化26】



【0036】化合物No. (19)

【化27】

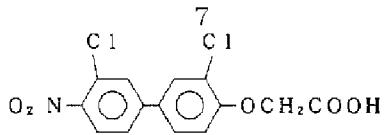


【0037】化合物No. (20)

【化28】

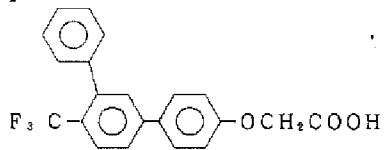
## 【0045】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。実施例中の部は重量部を表わす。



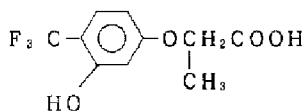
【0038】化合物No. (21)

【化29】



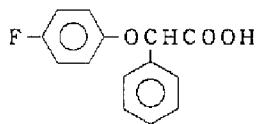
【0039】化合物No. (22)

【化30】



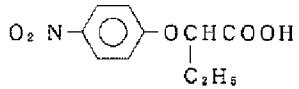
【0040】化合物No. (23)

【化31】



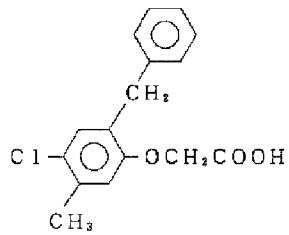
【0041】化合物No. (24)

【化32】



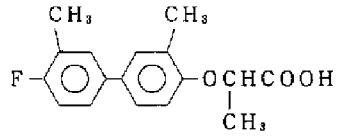
【0042】化合物No. (25)

【化33】



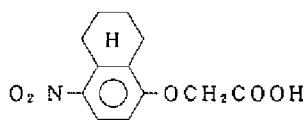
【0043】化合物No. (26)

【化34】



【0044】化合物No. (27)

【化35】



10 【0046】実施例1パラーフルオロフェノキシ酢酸(化合物No. (1))25部とシリコーン樹脂50部をトルエン-アセトン(1:1重量比)1000部に溶解し、これを球形フェライトキャリア(平均粒径100μm)3000部に、流動床型コーティング装置でコートした。一方、スチレン-2-エチルヘキシルメタクリレート90部にポリプロピレン5部、カーボンブラック5部を加え、加熱混合装置により混練し、冷却後、粗粉碎、微粉碎、分級して10~12μmの黒色トナーを得た。前記キャリア97部にこのトナー3部を加えボールミルで混合して現像剤を得た。トナーの帯電量をプローオフ粉体帯電量測定装置で測定したところ-25μc/gであった。次にこの現像剤を改造市販複写機にセットし画像を出したところ初期及び一万枚コピー後でも鮮明な画質の像を得た。

20 【0047】実施例2パラーカロルフェノキシ酢酸(化合物No. (2))25部とスチレン-n-ブチルメタクリレート50部をトルエン-アセトン(1:1重量比)1000部に溶解し、これを球形フェライトキャリア(平均粒径100μm)3000部に、流動床型コーティング装置でコートした。このキャリア97部に、実施例1で使用したトナー3部を加えボールミルで混合して現像剤を得た。トナーの帯電量をプローオフ粉体帯電量測定装置で測定したところ-20μc/gであった。次にこの現像剤を改造市販複写機にセットし画像を出したところ初期及び一万枚コピー後でも鮮明な画質の像を得る事ができた。

30 【0048】実施例3実施例1のカーボンブラックの代りに、銅フタロシアニン系油溶性染料であるスピロンブルー2BNH(保土谷化学工業(株)製品)を用いた他は実施例1と同様に行なって現像剤を得た。トナーの帯電量をプローオフ粉体帯電量測定装置で測定したところ-19μc/gであった。次にこの現像剤を改造市販複写機にセットし画像を出したところ初期及び一万枚コピー後でも鮮明な画質の像を得る事ができた。

40 【0049】実施例4パラーシアノフェノキシ酢酸(化合物No. (5))25部とシリコーン樹脂50部をトルエン-アセトン(1:1重量比)1000部に溶解し、これを球形フェライトキャリア(平均粒径100μm)3000部に、流動床型コーティング装置でコートした。一方、低酸価型ポリエステル樹脂89部にポリプロピレン5部、CIピグメントレッド57を6部加え、加熱混合装置により混練し、冷却後、粗粉碎、微粉碎、分級して10~12μmの赤色トナーを得た。前記キャリア97部にこのトナー3部を加えボールミルで混合して現像剤を得た。トナーの帯電量をプローオフ粉体帯電量測定装置で測定したところ-15μc/gであった。次

にこの現像剤を改造市販複写機にセットし画像を出したところ初期及び一万枚コピー後でも鮮明な画質の像を得る事ができた。

【0050】実施例5～11実施例1の(化合物No. \* 表1)

\* (1) の代りに表1に示した化合物を用いた他は、実施例1と同様に行なって表1に示す結果を得た。

【表1】

実施例	化合物	トナーの帶電量 (- $\mu$ C/g)	画像性	
			初期	1万枚後
5	化合物No.(9)	1.8	鮮明	鮮明
6	化合物No.(11)	2.2	鮮明	鮮明
7	化合物No.(13)	1.5	鮮明	鮮明
8	化合物No.(18)	1.2	鮮明	鮮明
9	化合物No.(22)	1.9	鮮明	鮮明
10	化合物No.(24)	1.4	鮮明	鮮明
11	化合物No.(31)	1.6	鮮明	鮮明

【0051】実施例12パラーフルオロフェノキシ酢酸(化合物No.(1))25部とスチレン-メチルメタクリレート樹脂75部をトルエン-アセトン(1:1重量比)1000部に溶解した。これを図1に示されているトナー搬送部材1にスプレーでコーティングをして現像部にセットした。一方、スチレン-2-エチルヘキシルメタクリレート90部にポリプロピレン5部、カーボンブラック5部を加え、加熱混合装置により混練し、冷却後、粗粉碎、微粉碎、分級して10～12 $\mu$ mの黒色トナーを得た。このトナー100部に対して、疎水性コロイダルシリカ0.2部をヘンシェルミキサーで攪拌混合してトナーとした。このトナーを図1の現像部に入れ画像を出したところ初期及び一万枚コピー後でも鮮明な画質の像を得る事ができた。又トナーの帶電量を測定したところ-21 $\mu$ C/gであった。

【0052】実施例13パラ-トリフルオロメチルフェノキシ酢酸(化合物No.(8))25部とシリコーン樹脂50部をトルエン-アセトン(1:1重量比)1000部に溶解した。これを図1に示されているトナー搬送部材1にスプレーでコーティングして現像部にセットした。実施例12と同様にして調製したトナーを図1の現像部に入れ画像を出したところ初期及び一万枚コピー後でも鮮明な画質の像を得る事ができた。又、トナーの帶電量を測定したところ-35 $\mu$ C/gであった。

※【0053】実施例143, 4-ジフルオロフェノキシ酢酸(化合物No.(10))25部とスチレン-メチルメタクリレート樹脂75部をトルエン-アセトン(1:1重量比)1000部に溶解した。これを図1に示されている弾性ブレード2(ステンレス製)にスプレーでコーティングをして現像部にセットした。一方、低酸価型ポリエステル樹脂90部にポリプロピレン5部、銅フタロシアニン系油溶性染料であるスピロンブルー2BNH5部を加え、加熱混合装置により混練し、冷却後、粗粉碎、微粉碎、分級して10～12 $\mu$ mの青色トナーを得た。このトナー100部に対して、疎水性コロイダルシリカ0.2部をヘンシェルミキサーで攪拌混合してトナーとした。このトナーを図1の現像部に入れ画像を出したところ初期及び一万枚コピー後でも鮮明な画質の像を得る事が出来た。又トナーの帶電量を測定したところ-18 $\mu$ C/gであった。

## 【0054】

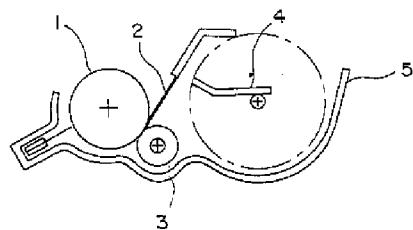
## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の摩擦帶電付与部材を用いた現像装置の一例を示す模式断面図である。

## 【符号の説明】

1 トナー搬送部材 2 弾性ブレード 3 トナー供給ローラー 4 トナーアジテーター 5 トナータンク

【図1】



- 1---トナー搬送部材
- 2---弾性ブレード
- 3---トナー供給ローラー
- 4---トナーアジテーター
- 5---トナータンク

---

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 香代子  
茨城県つくば市御幸ヶ丘45番地 保土谷化  
学工業株式会社筑波研究所内